

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **82100301.9**

22 Anmeldetag: **18.01.82**

51 Int. Cl.³: **C 07 D 307/91, C 07 D 453/02,**
C 07 D 487/04, A 01 N 43/00

30 Priorität: **30.01.81 DE 3103069**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.08.82**
Patentblatt 82/32

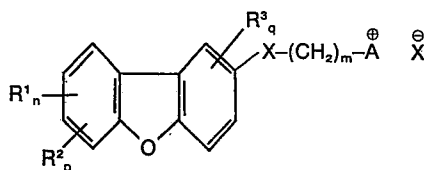
84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Rentzea, Costin, Dr., Neuenheimer**
Landstrasse 72, D-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder: **Feuerherd, Karl-Heinz, Dr., c/o BASF Japan Ltd**
C.P.O. Box 1757, Tokyo 100-91 (JP)
Erfinder: **Zeeh, Bernd, Dr., Thorwaldsenstrasse 5,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Sauter, Hubert, Dr., Neckarpromenade,**
D-6800 Mannheim (DE)
Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., Berliner Platz 7,**
D-6703 Limburgerhof (DE)

54 Dibenzofuranderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Pilzen.

57 Dibenzofuranderivate der Formel



in der X Sauerstoff oder Schwefel und A ein quaternarisier-
tes Stickstoff bedeuten.

Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung
zur Bekämpfung von Pilzen.

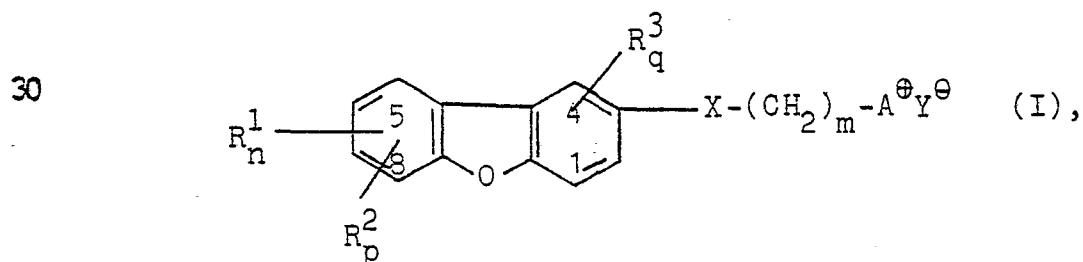
EP 0 057 362 A1

"Dibenzofuranderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung zur Bekämpfung von Pilzen"

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Dibenzofuranderivate,
5 Verfahren zu ihrer Herstellung und fungizide Mittel, die
diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Ver-
fahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Wirkstoffen.

Es ist bekannt, Tetramethylthiuram-disulfid als Fungizid
10 zu verwenden (Chem. Week, 111, 39 (1972)). Bereits bekannt
sind auch andere Fungizide, beispielsweise das 2-Amino-
benzimidazol-carbamat (R. Wegler, "Chemie der Pflanzen-
schutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" Bd. 4, Seite 180,
Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1977) und das
15 1-(Isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-imidazoli-
din-2,4-dion (DE-OS 21 49 923), die bei phytopathogenen
Pilzen, wie zum Beispiel Botrytis cinerea, mindestens
genau so stark wirken wie das Tetramethylthiuram-disulfid.
2-Aminobenzimidazol-carbamat erzeugt jedoch schnell Resi-
20 stenz bei einer sehr großen Zahl von phytopathogenen
Pilzen (loc. cit., Seite 92 bis 93 und 171 bis 172) und
1-(Isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-imidazoli-
din-2,4-dion lagert sich spontan zum inaktiven 1-(3,5-Di-
chlorphenylcarbamoyl)-3-isopropyl-imidazolidin-2,4-dion um
25 (Pestic. Sci., 10, 393 (1979)).

Es wurde gefunden, daß Dibenzofuranderivate der Formel



- in der
R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und Halogen,
eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkyl- oder
Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyan oder
5 Nitro,
n, p und q die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,
X Sauerstoff oder Schwefel,
m die Zahlen 2, 3 oder 4,
A einen Chinuclidin- oder Pyrrolizidinbicyclus oder die
10 Gruppe -N⁺R⁴R⁵R⁶,
in der R⁴, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und
unabhängig voneinander für Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-
reste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylreste
mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkenylreste mit
15 bis zu 7 Kohlenstoffatomen, wobei diese acyclischen und
cyclischen Reste durch Halogen, Cyan, Alkoxy mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen in einer Alkylgruppe substituiert sein können,
oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl-,
20 Alkenyl- oder Alkoxyreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
Trifluormethyl, Nitro, Cyan oder Alkoxycarbonyl mit bis zu
5 Kohlenstoffatomen substituierte Aralkylreste stehen oder
R⁵ mit R⁶ Teil eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl
substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen
25 Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen ist, und
Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure
HY bedeuten, fungizid stärker wirksam sind als Tetramethyl-
thiuram-disulfid.
- 30 Als Substituenten für R¹, R² und R³ in Formel I, kommen
Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, Nitro, Cyano oder
gegebenenfalls durch Halogen substituierte Alkyl- oder
Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl,
Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluor-
35 methyl, Difluormethoxy, Tetrafluorethoxy, in Betracht.

"A in Formel I bedeutet einen Chinuclidin- oder Pyrrolizidinbicyclus oder einen Rest der Formel $-N^{\oplus}R^4R^5R^6$. R^4 , R^5 und R^6 stehen darin für Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, die durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in einer Alkylgruppe substituiert sein können, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, Allyl, 2-Butenyl, 4-Chlor-2-butenyl, Propargyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl und 2-Bromomethyl, oder für Cycloalkylreste mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkenylreste mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, die durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in einer Alkylgruppe substituiert sein können, beispielsweise Cyclohexyl, 2-Dimethylaminocyclohexyl und Cyclododecyl, oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano oder Alkoxycarbonyl mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen substituierte Aralkylreste, wie Benzyl, Phenethyl, Naphthylmethyl, beispielsweise 2-Fluorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 3-Brombenzyl, 4-Brombenzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 4-Nitrobenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 3,4-Dimethylbenzyl, 4-Methoxybenzyl und 1-Naphthylmethyl.

R^5 kann auch mit R^6 eine Alkylengruppe bilden, die zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom, dessen Substituenten R^5 und R^6 sind, einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen im Ring bildet,

beispielsweise einen Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Hexamethyleniminium-, Morpholinium- oder Thiomorpholiniumrest, der am quartären Stickstoff durch R^4 substituiert ist.

- 5 Da die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I auf das Kation zurückzuführen ist, kann das Anion $Y^\ominus$ aus den nicht phytotoxischen Säuren beliebig gewählt werden. Y bedeutet beispielsweise Methylsulfonat, p-Dodecylbenzolsulfonat, Sulfat, Methosulfat, Nitrat,
10 Phosphat, Jodid und insbesondere Chlorid und Bromid.

- Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R^1 Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, eine unverzweigte oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl,
15 Methoxy, Ethoxy, Nitro oder Trifluormethyl, p und q, o, n 1, 2 oder 3, X Sauerstoff, m die Zahlen 2, 3 oder 4, A die Gruppe $-N^\oplus R^4 R^5 R^6$ und Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten.

- 20 In der Gruppe $-N^\oplus R^4 R^5 R^6$ können R^4 , R^5 , R^6 gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander unverzweigte oder verzweigte, gegebenenfalls durch Halogen substituierte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl,
25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, 2-Bromethyl, 3-Brompropyl, 4-Brombutyl, Alkenylreste mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, wie Allyl, 2-Butenyl, oder Cycloalkylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopropyl, Cyclohexyl, bedeuten.
30

In einer weiteren Gruppe bevorzugter Verbindungen bedeutet R^4 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluor-

methy1, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Benzyl, wie Benzyl, 2-Fluorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 3-Brombenzyl, 4-Brombenzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, 5 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 4-Nitrobenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 3,4-Nitrobenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl oder 3,4-Dimethylbenzyl, und R⁵ ist mit R⁶ Teil eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen, beispielsweise 10 eines Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Hexamethyleniminium-, Morpholinium-, Thiomorpholinium-, 2,6-Dimethylmorpholinium, 2,6-Dimethyl-thiomorpholinium, 2-Ethyl-piperidinium-, 4-Methyl-piperidiniumringes.

15

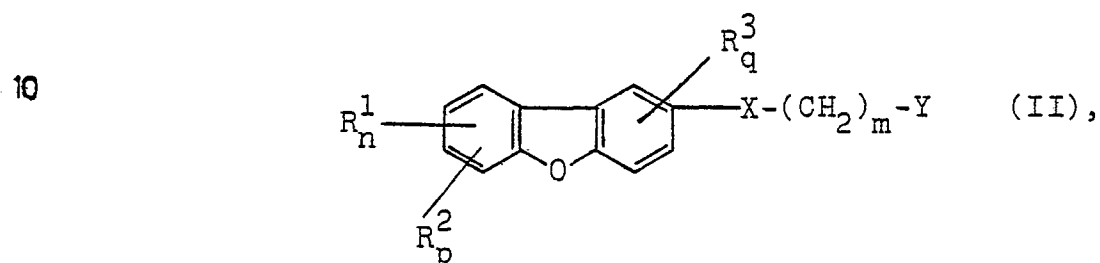
Beispiele für Dibenzofuranderivate der Formel I sind:
N-Methyl-N-2-(7-bromdibenzofuran-3-oxy)-ethylpyrrolidiniumbromid, N-Methyl-N-2-(7-bromdibenzofuran-3-oxy)-ethyl-
piperidiniumbromid, N-Allyl-N-2-(7-bromdibenzofuran-3-
20 -oxy)-ethyl-)-2',6'-dimethylmorpholinium)-bromid, N-Benzyl-N-2-(7-bromdibenzofuran-3-oxy)-ethylpyrrolidiniumbromid, N-Benzyl-N-2-(7-bromdibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumchlorid, N-Benzyl-N-4-(7-bromdibenzofuran-3-oxy)-butylpiperidiniumchlorid, N-Methyl-N-4-(7-fluordibenzofuran-3-
25 -oxy)-butylpiperidiniumbromid, N-Benzyl-N-2-(7-fluordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumchlorid, N-Methyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpyrrolidiniumbromid, N-Allyl-N-2-(7-chlor-dibenzofuran-3-oxy)-ethylpyrrolidiniumbromid, N-Butyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-
30 -ethylpyrrolidiniumbromid, N-Benzyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpyrrolidiniumchlorid, N-Allyl-N-3-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-propylpiperidiniumbromid, N-Allyl-N-3-(7-chlordibenzofuran-3-thio)-propylpiperidiniumbromid, N-Methyl-N-4-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-butyl-
35 piperidiniumbromid, N-Benzyl-N-3-(7-chlordibenzofuran-3-

-oxy)-propylpiperidiniumbromid, N-Benzyl-N-4-(7-chlordi-
benzofuran-3-oxy)-butylammoniumbromid, N-4-(7-Chlordibenzo-
furan-3-oxy)-butylpyrrolizidiniumbromid, N-(1'-Buten-2'-
-yl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumbromid,
5 N-Methyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylhexamethy-
lenimmoniumbromid, N-Propyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-
ethylhexamethylenimmoniumbromid, N-Benzyl-N-2-(7-chlordi-
benzofuran-3-oxy)-ethylenhexamethylenimmoniumbromid,
N,N,N-Triethyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylammoni-
10 umbromid, N,N-Dimethyl-N-cyclohexyl-N-2-(7-chlordibenzofu-
ran-3-oxy)-ethylammoniumbromid, N,N-Dimethyl-N-(2'-dimethyl-
amino)-cyclohexyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylammo-
niumbromid, N,N-Dimethyl-N-benzyl-N-2-(7-chlordibenzo-
furan-3-oxy)-ethylammoniumbromid N-(4'-Chlor-2'-buten-
15 -1'-yl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidinium-
chlorid, N-Benzyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethyl-
-(2',6',-dimethylmorpholin)-bromid, N-benzyl-N-2-(7-chlor-
dibenzofuran-3-oxy)-ethyl-(2',6'-dimethylthiomorpholinium)-
-bromid, N-Benzyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethyl-
20 piperidiniumchlorid, N-(4'-Fluorbenzyl)-N-2-(7-chlor-
dibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumbromid, N-(4'-Chlor-
benzyl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidinium-
chlorid, N-(4'-Methylbenzyl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-
-oxy)-ethylpiperidiniumbromid, N-(4'-Nitrobenzyl)-N-2-(7-
25 -chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumbromid, N-(4'-
-Trifluormethylbenzyl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-
-ethylpiperidiniumbromid, N-(4'-tert.-Butylbenzyl)-N-2-
-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidiniumbromid,
N-(1-Naphthylmethyl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-
30 -ethylpiperidiniumchlorid, N-Benzyl-N-2-(7-chlordibenzo-
furan-3-oxy)-ethyl(4'-methylpiperidinium)-chlorid, N-3,4-
-Dimethylbenzyl)-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethyl-
-(4'-methylpiperidinium)-chlorid, N-Benzyl-N-2-(7-chlor-
dibenzofuran-3-oxy)-ethyl-(2'-ethylpiperidinium)-bromid,
35 N,N-Dimethyl-N-cyclododecyl-N-2-(6-trifluormethyl-dibenzo-

furan-3-oxy)-ethylammoniumbromid und N-Methyl-N-4-(6,8-dichlor-7-methyldibenzofuran-3-oxy)-butylpiperidiniumbromid.

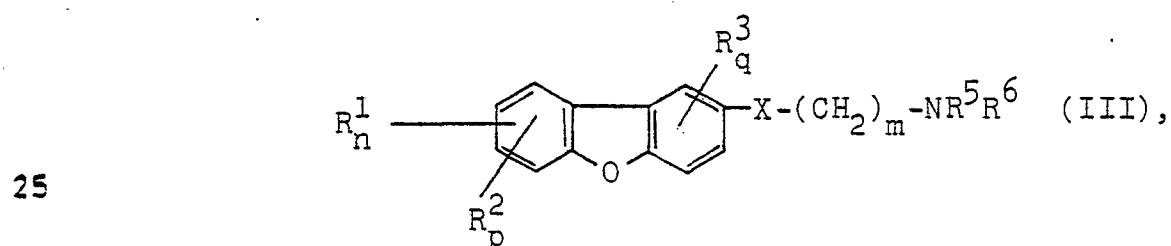
Man erhält die Dibenzofuranderivate der Formel I durch
5 Umsetzung von

a) Verbindungen der Formel



15 in der R^1 , R^2 , R^3 , X, Y, m, n, p und q die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem tertiären Amin der Formel A entsprechend den oben angegebenen Bedeutungen oder

20 b) Verbindungen der Formel



in der
30 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , X, m, n, p und q die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



in der R^4 und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Reaktionen a) und b) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 150°C, vorzugsweise zwischen 30 und 140°C, durchgeführt. Der Ausgangsstoff der Formel II wird zweckmäßigerweise mit dem 2- bis 10-fachen molaren Überschuß des Amins der Formel A umgesetzt.

10

Als bevorzugte, gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerte Lösungs- oder Verdünnungsmittel können beispielsweise aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon oder Cyclopentanon, Ether, wie Diethylether, Dimethyloxyethan, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet.

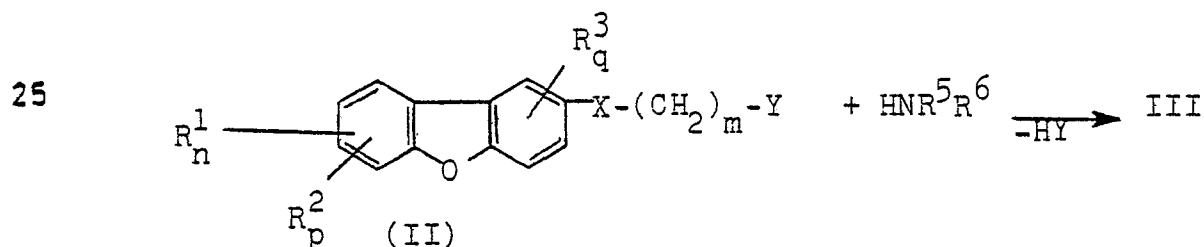
Die Ausgangsstoffe der Formel II können leicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Veretherung von Dibenzofuran-3-olen bzw. von Dibenzofuran-3-thiolen mit aliphatischen Dihalogeniden, wie 1,2-Dibromethan, 1,3-Dichlorpropan, 1-Chlor-3-brompropan, 1,3-Dibrompropan, 1-Chlor-4-brombutan oder 1,4-Dibrombutan, bevorzugt in siedendem Methylethylketon, Diethylketon oder Cyclopentanon in Gegenwart von mindestens äquivalenten Mengen Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 6/3, S. 54-59, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1965). Alternativ können Dibenzofuran-3-oxyalkanole mit Thionylchlorid

35

oder mit Phosphortribromid zu Verbindungen der Formel II umgesetzt werden (Rec. trav. Chim. 76, 129-146 (1957)).

Als tertiäre Amine der Formel A können z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Methyl-diethylamin, Methyl-dipropylamin, Tributylamin, Tripentylamin, 1,2-Bis-(dimethylamino)-cyclohexan, N,N-Dimethyl-N-cyclododecylamin, N,N-Dimethyl-N-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-N-benzylamin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Allylpyrrolidin, N-Propylpyrrolidin, N-Butylpyrrolidin, N-Methylpiperidin, N-2-Dimethylpiperidin, N-3-Dimethylpiperidin, N,N-Dimethylpiperidin, N-2,4-Trimethylpiperidin, N-3,5-Trimethylpiperidin, N-2,5-Trimethylpiperidin, N-Methyl-2-ethylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methyl-3-hydroxymethylpiperidin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-2,6-Trimethylmorpholin, N-Ethyl-2,6-dimethylmorpholin, N-Methyl-hexamethylenimin, N-Propyl-hexamethylenimin, Chinuclidin oder Pyrrolizidin eingesetzt werden.

Die tertiären Amine der Formel III lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen, beispielsweise nach dem Schema



30 durch Alkylierung sekundärer Amine der Formel HNR^5R^6 , in der R^5 und R^6 die obengenannten Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel II. Die Reaktionsbedingungen entsprechen hierbei denen der Umsetzung a).

Die bei der Umsetzung entstehende Säure HY kann leicht entfernt werden, z.B. durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxiden.

5 Als Amine der Formel HNR^5R^6 kommen beispielsweise Dimethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Diallylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, N-Methylbenzylamin, Pyrrolidin, Piperidin, 2-Methylpiperidin, 3-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 2,4-Dimethylpiperidin, 3,5-Dimethylpiperidin, 2,6-Dimethylpiperidin, 2-Ethylpiperidin, 10 N-Ethylbenzylamin, N-Butylbenzylamin, Morpholin, 2-Methylmorpholin, 3-Methylmorpholin, 2,6-Dimethylmorpholin, 2,5-Dimethylmorpholin, 2,6-Dimethylthiomorpholin oder Hexamethylenimin in Betracht.

15 Als Verbindungen der Formel IV können beispielsweise Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Ethylchlorid, Ethylbromid, Ethyljodid, Diethylsulfat, Dibromethan, 2-Methoxyethylbromid, Propylbromid, Propyljodid, 1-Chlor-3-brompropan, 1,3-Dibrompropan, Isopropylbromid, Allylchlorid, Allylbromid, n-Butylbromid, Butylchlorid, 1,4-Dibrombutan, 1,4-Dichlorbutan, Propargylchlorid, Propargylbromid, 1-Brom-2-buten, 1,4-Dichlor-20 -2-buten, Benzylchlorid, Benzylbromid, 2-Fluorbenzylchlorid, 3-Fluorbenzylbromid, 4-Fluorbenzylbromid, 2-Chlorbenzylchlorid, 3-Chlorbenzylbromid, 4-Chlorbenzylbromid, 4-Brombenzylbromid, 2,4-Dichlorbenzylchlorid, 3,4-Dichlorbenzylchlorid, 4-Methylbenzylbromid, 2,4-Dimethylbenzylbromid, 3-Trifluormethylbenzylchlorid, 4-Trifluormethylbenzylbromid, 4-Nitrobenzylchlorid, 4-Nitrobenzylbromid, 30 4-tert.-Butylbenzylbromid, 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid, 4-Cyanbenzylchlorid und 1-Chlormethylnaphthalin eingesetzt werden.

Für die Herstellung von Ausgangsverbindungen der Formel II und III können beispielsweise die folgenden Dibenzofuran-3-ole und Dibenzofuran-3-thiole eingesetzt werden:

- 5 Dibenzofuran-3-ol, Dibenzofuran-3-thiol, 7-Fluor-dibenzofuran-3-ol, 7-Chlordibenzofuran-3-ol, 7-Chlordibenzofuran-3-thiol, 2,4,7-Trichlor-dibenzofuran-3-ol, 5-Chlordibenzofuran-3-ol, 6-Chlor-dibenzofuran-3-ol, 8-Chlor-dibenzofuran-3-ol, 5,7-Dichlor-dibenzofuran-3-ol, 6,7-Dichlor-dibenzofuran-3-ol, 7,8-Dichlordibenzofuran-3-ol, 7-Brom-dibenzofuran-3-ol, 7-Brom-dibenzofuran-3-thiol, 7-Methyl-dibenzofuran-3-ol, 6,8-Dichlor-7-methyl-dibenzofuran-3-ol, 6-Trifluormethyl-dibenzofuran-3-ol, 7-Trifluormethyl-dibenzofuran-3-ol, 7-Trifluormethyl-dibenzofuran-3-thiol, 7-tert.-Butyl-dibenzofuran-3-ol, 7-Methoxy-dibenzofuran-3-ol, 7-Chlor-2-nitro-dibenzofuran-3-ol und 7-Ethoxy-dibenzofuran-3-ol.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Beispiel 1

- 25 Zu einer Lösung von 262 g (1,2 Mol) 7-Chlordibenzofuran-3-ol in 600 ml trockenem Dimethylformamid werden 83 g (0,6 Mol) Kaliumcarbonat zugegeben und anschließend bei 100°C eine Lösung von 212 g (2,55 Mol) Ethylencarbonat in 300 ml Dimethylformamid in 90 Minuten zugetropft. Das Gemisch wird 8 Stunden bei 120°C gerührt, bei 100°C abgesaugt und das Filtrat wird eingeeengt. Der Rückstand wird 30 in 2,5 l Essigester gelöst, dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen, die organische Schicht getrocknet, mit 10 g Tierkohle entfärbt, auf 500 ml eingeeengt und auf 10°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und nacheinander bei +5°C mit 60 ml Methanol, 50 ml Ether und 200 ml 35

Petrolether gewaschen und getrocknet. Man erhält 225 g 2-(7-Chlordibenzofuran-3-oxy)-ethanol vom Schmelzpunkt 118 bis 120°C; Ausbeute 71,4 % d. Th.

5. Zu einer Suspension von 26,2 g (0,1 Mol) (2-(7-Chlordibenzofuranyl-3-oxy)-ethanol in 100 ml trockenem Toluol werden 11,9 g (0,15 Mol) Pyridin zugesetzt und anschließend bei 3 bis 15°C 17,9 g (0,15 Mol) Thionylchlorid zugetropft. Das Gemisch wird 1 Tag bei 40°C und
10 weitere 8 Stunden bei 70°C gerührt, abgekühlt und mit 150 ml Toluol und 200 ml Eiswasser versetzt. Die organische Schicht wird nacheinander mit 100 ml Wasser, 50 ml Salzsäure, 50 ml in Natronlauge und schließlich mit 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der feste
15 Rückstand wird mit 40 ml Petrolether bei +3°C (Eisbad) 30 Minuten verrührt, abgesaugt, mit wenig kaltem Petrolether gewaschen und getrocknet. Man erhält 22,8 g 1-Chlor-2-(7-chlordibenzofuranyl-3-oxy)-ethan als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 105 bis 107°C; Ausbeute 81 %
20 d. Th.

- 70,2 g (0,25 Mol) 1-Chlor-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethan und 150 g (1,76 Mol) Piperidin werden 8 Stunden bei 100°C und weitere 8 Stunden bei 140°C gerührt, abgekühlt
25 und anschließend unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird zwischen 100 ml Wasser und 400 ml Ether verteilt und unter Eiskühlung mit 100 ml 50 %iger Natronlauge versetzt. Die Etherschicht wird abgetrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem
30 Druck eingeengt. Der feste Rückstand wird mit 50 ml n-Pentan bei +5°C 30 Minuten gerührt, abgesaugt und mit 30 ml kaltem Pentan gewaschen. Man erhält 70 g N-2-(7-Chloridibenzofuran-3-oxy)-ethyl-piperidin als farblose Kristalle; Schmelzpunkt 65 bis 67°C; Ausbeute 84 % d. Th.

5 Eine Lösung von 11,5 g (0,035 Mol) N-2-(7-Chlordibenzofuran-3-oxy)-ethylpiperidin und 6,1 g (0,05 Mol) Allylbromid in 30 ml trockenem Dioxan und 30 ml trockenem Acetonitril wird 8 Stunden bei 80°C gerührt und auf 0°C abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ml trockenem Ether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält 13,5 g, entsprechend einer Ausbeute von 85,6 % d.Th., N-Allyl-N-2-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-ethyl-piperidiniumbromid als weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 189 bis 191°C. (Verbindung Nr. 1)

Beispiel 2

15 Eine Mischung aus 98,4 g (0,45 Mol) 7-Chlordibenzofuran-3-ol, 200 ml Methylethylketon, 93 g (0,67 Mol) Kaliumcarbonat und 283 g (1,4 Mol) Dibrompropan werden 24 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach Absaugen des anorganischen Niederschlages wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird in 500 ml Methylenchlorid aufgelöst, nacheinander mit 100 ml Wasser, 100 ml 2n Natronlauge und 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der feste Rückstand wird mit 30 ml Pentan bei 0°C 30 Minuten stehen gelassen, abgesaugt und mit 30 ml kaltem n-Pentan gewaschen. Man erhält 77 g reines 1-Brom-3-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-propan vom Schmelzpunkt 83 bis 85°C; Ausbeute 50 % d. Th.

30 Die Lösung von 14 g (0,041 Mol) 1-Brom-3-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-propan und 4,8 g (0,048 Mol) N-Methylpiperidin in 40 ml Dioxan und 40 ml Acetonitril werden 8 Stunden bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf +10°C wird der gebildete, kristalline Niederschlag abgesaugt, mit 30 ml Ether und schließlich mit 50 ml n-Pentan gewaschen und 35 getrocknet. Man erhält 13,4 g, entsprechend einer Ausbeute

von 74 % d.Th., N-Methyl-N-3-(7-chlordibenzofuran-3-oxy)-
-propylpiperidiniumbromid vom Schmelzpunkt 212 bis 215°C
(Verbindung Nr. 2)

- 5 Analog Beispiel 1 und 2 lassen sich beispielsweise folgen-
de Verbindungen der Formel I herstellen:

10

15

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35



Nr.	R ¹ _n	m	X	A [⊕]	Y [⊖]	Fp [°C]
3	H	2	0	1-Methyl-pyrrolidinium	Br [⊖]	158-160
4	"	2	"	1-Ethyl-pyrrolidinium	"	149-150
5	"	2	"	1-Allyl-pyrrolidinium	"	152-154
6	"	2	"	1-n-Propyl-pyrrolidinium	"	197-199
7	"	2	"	1-Methyl-piperidinium	"	191-193
8	"	2	"	1-Allyl-piperidinium	"	168-170
9	7-F	2	"	1-Methyl-piperidinium	"	144-146
10	6-Cl	2	"	1-Methyl-pyrrolidinium	"	191-192
11	"	2	"	1-Methyl-piperidinium	"	173-175

5

10

15

20

25

30

35

Nr.	R ¹ _n	m	X	A [⊕]	Y [⊖]	Fp [°C]
12	6-Cl	2	O	N,N-Dimethyl-N-(2-di-methylamino)-cyclohexylammonium	Br [⊖]	244-246
13	6-Br	2	"	1-Methyl-pyrrolidinium	"	181-183
14	7-Br	2	"	1-Methyl-piperidinium	"	217-219
15	7-Br	2	"	1-Allyl-2,6-dimethyl-morpholinium	"	201-203
16	6-CF ₃	2	"	1-Methyl-pyrrolidinium	"	218-220
17	"	2	"	1-Methyl-piperidinium	"	192-194
18	6-CF ₃	2	"	N,N-Dimethyl-amino)-cyclohexyl-ammonium	"	198-200
19	"	2	"	N,N-Dimethyl-N-cyclodecylammonium	"	209-213

5

10

15

20

25

30

35

Nr.	R ¹ _n	m	X	A [⊕]	Y [⊖]	Ep[°C]
20	7-Cl	2	O	1-Methyl-pyrrolidinium	Br [⊖]	Harz
21	"	2	"	1-Allyl-pyrrolidinium	"	152-154
22	"	2	"	1-n-Butyl-pyrrolidinium	"	212-214
23	"	3	"	1-Methyl-pyrrolidinium	"	154-157
24	"	3	"	1-n-Butyl-pyrrolidinium	"	192-195
25	"	4	"	1-Methyl-pyrrolidinium	"	165-167
26	"	4	"	1-n-Butyl-pyrrolidinium	"	189-191
27	"	3	"	1-Allyl-piperidinium	"	191-192
28	"	3	S	1-Allyl-piperidinium	"	172-174
29	"	4	O	1-Methyl-piperidinium	"	168-169

L

35	30	25	20	15	10	5
Nr.	R_n^1	m	X	$A^\oplus$	$Y^\ominus$	$Fp[^\circ C]$
30	7-Cl	4	O	1-Allyl-piperidinium	$Br^\ominus$	154-156
31	"	4	"	Pyrrolizidinium	"	144-147
32	"	3	"	N,N-Dimethyl-N-(2-di-methylamino)-cyclohexyl-ammonium	"	182-184
33	"	2	"	1-(2'-Buten-1'-yl)-piperidinium	"	197-199
34	"	2	"	1-Benzyl-2,6-dimethyl-morpholinium	"	169-171
35	"	2	"	1-Benzyl-2,6-dimethyl-thiomorpholinium	"	150-152
36	"	2	"	1-Methyl-hexamethyleniminium	"	198-200
37	"	2	"	1-n-Propyl-hexamethyleniminium	"	217-219
38	"	2	"	N,N,N-Triethylammonium	"	197-199

Nr.	R ¹ _n	m	X	A [⊕]	Y [⊖]	Fp[°C]
39	7-Cl	2	0	N,N-Dimethyl-N-cyclohexylammonium	Br [⊖]	143-145
40	"	2	"	N,N-Dimethyl-N-(2-dimethylamino)-cyclohexyl-ammonium	"	Harz
41	"	2	"	N,N-Dimethyl-N-benzyl-ammonium	"	193-195
42	"	2	"	1-Benzyl-piperidinium	Cl [⊖]	201-203
43	"	2	"	1-(4'-Fluorbenzyl)-piperidinium	Br [⊖]	209-211
44	"	2	"	1-(3'-Methylbenzyl)-piperidinium	"	202-204
45	"	2	"	1-(2',4'-Dichlorbenzyl)-piperidinium	Cl [⊖]	181-183
46	"	2	"	1-(4'-Chlorbenzyl)-piperidinium	"	185-186

5

10

15

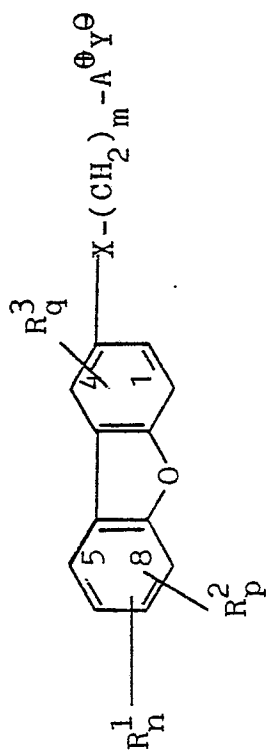
20

25

30

35

Nr.	R ¹ _n	m	X	A [⊕]	Y [⊖]	Fp[°C]
47	7-Cl	2	0	1-(4'-Nitrobenzyl)- piperidinium	Br [⊖]	136-138
48	"	2	"	1-(4'-Trifluormethyl- benzyl)-piperidinium	"	208-210
49	"	2	"	1-(4'-tert.-Butylben- zyl)-piperidinium	"	204-206
50	"	2	"	1-(1'-Naphthylmethyl)- piperidinium	Cl [⊖]	176-177
51	"	2	"	1-(4'-Chlor-2'-buten- -1'-yl)-piperidinium	"	Harz
52	"	2	"	1-Benzyl-4-methyl-pi- peridinium	"	193-195
53	"	2	"	1-Benzyl-2-ethylpi- peridinium	Br [⊖]	157-159
54	"	2	"	1-(1'-Naphthylmethyl)- -4-methylpiperidinium	Cl [⊖]	165-168



Nr.	R_n^1	m	X	$A^{\oplus}$		$Y^{\ominus}$	Fp[$^{\circ}C$]
55	6-Cl	2	0	1-Methyl-pyrrolidinium		$Br^{\ominus}$	199-201
56	"	2	"	"		"	211-213
57	"	2	"	"		"	166-168
58	5-Cl	2	"	"		"	119-121
59	"	2	"	"		"	227-229
60	6-Cl, 8-Cl	4	"	1-Methyl-piperidinium		"	245-247
61	7-Cl	2	"	1-(3',4'-Dichlorbenzyl)-piperidinium		$Cl^{\ominus}$	202-204
62	"	2	"	1-(2',4'-Dichlorbenzyl)-hexamethyleniminium		"	186-188

5

10

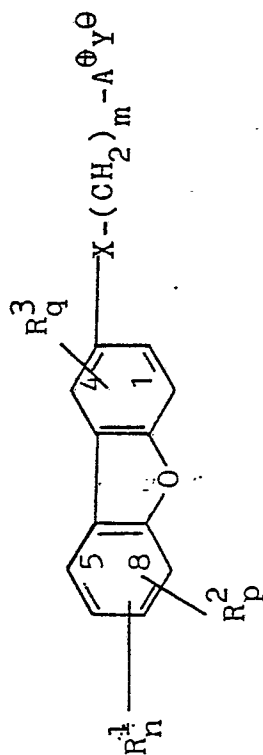
15

20

25

30

35



Nr. R _n ¹	m	X	A ^θ	Y ^θ	Fp [°C]
63 7-Cl	2	0	1-(2',4'-Dichlorobenzyl)- -2-ethylpiperidinium	Cl ^θ	149-152
64 "	2	"	1-(2',4'-Dichlorobenzyl)- -4-methylpiperidinium	"	185-187
65 "	2	"	1-(4'-Bromobenzyl)- piperidinium	"	210-212
66 "	2	"	1-(2'-Chlor-4'-nitro- benzyl)-piperidinium	"	202-204
67 "	2	"	N-Methyl-N-benzyl-N-(4'- tert.-butylbenzyl)-ammonium	"	153-155
68 "	2	"	1-(4'-tert.-Butylbenzyl)- -hexamethyleniminium	"	135-137
69 "	2	"	1-(4'-tert.-Butylbenzyl)- -4-methylpiperidinium	"	195-197
70 "	2	"	1-(4'-tert.-Butylbenzyl)- -2,6-dimethylmorpholinium	"	135-138
71 "	3	"	1-(4'-tert.-Butylbenzyl)- -piperidinium	"	225-227

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze. Sie dienen insbesondere zur Verhütung und Heilung von Pflanzenkrankheiten, die durch Mikroorganismen verursacht werden, wie z.B.

5 Botrytis begonie, Botrytis cinerea, Plasmopara viticola, Monilia fructigena, Alternaria solani, Sclerotinia sclerotiorum, Piricularia oryzae, Pellicularia filamentosa, Erysiphe graminis, Erysiphe cichoriacearum, Chaetomium globosum, Sclerotinia cinerea, Aspergillus niger,

10 Xanthomonas oryzae, Xanthomonas citri.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gleichzeitig das Wachstum von zwei oder mehr der genannten Pilze unterdrücken und besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit.

15 Ein Teil der Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.

20 Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandsmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen

30 erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten

35 Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders gün-

stige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- Manganethylenbisdithiocarbamat
- 5 Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethyl-phthalimid
5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 10 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 15 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 20 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.
- 25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aber auch mit folgenden Fungiziden kombiniert werden:
- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat
- 30 Zinkdimethyldithiocarbamat
Zinkethylenbisdithiocarbamat
Tetramethylthiuramdisulfide
Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
- 35

- N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
Nitroderivate, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
5 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- heterocyclische Strukturen, wie
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
10 0,0-Diethyl-phthalimidophonothioat
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-
-1,2,4-triazol)
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin
15 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethyl-
ester
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon
Pyridin-2-thio-1-oxid
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
20 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-
-dioxid
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
2-(Furyl-(2))-benzimidazol
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
25 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
30 sowie verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-
imid
Hexachlorbenzol

- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-säurediamid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Methyl-benzoesäure-anilid
5 2-Jod-benzoesäure-anilid
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
10 -2-butanon
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
-2-butanol
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.
- 15 Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von
direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen
oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,
Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen,
20 Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen ausgebracht.
Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwen-
dungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die
feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.
- 25 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emul-
sionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfrak-
tionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin
oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanz-
lichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische
30 und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol,
Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte
Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol,
Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw.,
35 stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid,

Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalz, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatier-tem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolylglykolether, Tributylphenylpolylglykolether, Alkylarylpolyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolylglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 5 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind
z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele,
Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide,
10 Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
15 Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- 20 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des
Beispiels 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- -pyrro-
lidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in
Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 25 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 wer-
den in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichts-
teilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungspro-
duktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-
N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz
30 der Doedecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen
des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an
1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines
Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Was-
ser erhält man eine wäßrige Dispersion, die
35 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 13 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 14 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser, erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 19 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VI. 5 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 25 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 37 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 42 werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der Verbindung Nr. 51 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die folgenden Beispiele belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen. Vergleichsmittel ist der bekannte, insbesondere zur Bekämpfung von Botrytis geeignete Wirkstoff Tetramethylthiuramdisulfid (Chem. Week 111 (4), 39 (1972)).

Beispiel A

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprika

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" werden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt haben, mit

0,025 gewichtsprozentigen wäßrigen Suspensionen, die 80 %

Wirkstoff und 20 % Natriumligninsulfonat in der Trocken-
substanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrock-
nen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Koni-
dienaufschwemmung des Pilzes *Botrytis cinerea* besprüht und
5 bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit
gestellt, um optimale Bedingungen für die Pilzentwicklung
zu erhalten. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den
unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß
die entstandenen Blattnekrosen den überweiegenden Teil der
10 Blätter bedecken.

In diesem Test zeigen die Wirkstoffe Nr. 1, 2, 13, 14, 15,
16, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 33, 36, 37, 38, 40,
41, 42, 45, 58, 60 eine bessere Wirkung als das Vergleichs-
15 mittel.

Beispiel B

Wirksamkeit gegen Gurkenmehltau

20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen werden
mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % Wirkstoff und 20 % Emul-
giermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbe-
lages mit Oidien (Sporen) des Gurkenmehltaus (*Erysiphe*
cichoreacearum) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden an-
25 schließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und
22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufge-
stellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаupilzent-
wicklung ermittelt.

30 In diesem Test zeigen die Wirkstoffe Nr. 13, 14, 15, 19,
31, 32, 36, 41, 42, 45, 57, 59, 60 eine sehr gute Wirkung.

Beispiel C

Wirksamkeit gegen Bakterien

Zur Ermittlung der Wirksamkeit gegenüber Bakterien werden
5 in sterilen Reagenzgläsern je 5 ml steigender Verdünnungen
der Wirkstoffe zu 5 ml doppelt konzentrierter Nährbouillon
gegeben und vermischt. Durch Zugabe von einem Tropfen einer
1:10 verdünnten, 16 Stunden alten Bouillon-Kultur der
Bakterien-Arten Staphylococcus aureus bzw. Escherichia coli
10 werden dann die Röhrchen beimpft und 24 Stunden bei 37°C
bebrütet. Nach dieser Zeit werden Proben aus den Röhrchen
auf Bakteriennährböden übertragen und diese ebenfalls
24 Stunden lang bei 37°C bebrütet. Diejenige Verdünnungs-
stufe, bei welcher nach dem Übertragen einer Probe auf den
15 Nährboden keine Bakterienentwicklung mehr erfolgt, wird als
Abtötungswert angegeben.

In diesem Test zeigen die Wirkstoffe Nr. 53, 54, 55, 58 und
60 eine gute Wirkung.

20

Beispiel D

Wirksamkeit gegen Candida albicans und Oidium lactis

Zur Prüfung der Wirksamkeit gegenüber Pilzen werden die
25 Wirkstoffe einer für das Wachstum der Pilze Candida albicans
bzw. Oidium lactis optimalen Nährlösung in Mengen von
100, 50, 25, 12, 6 und 3 Gewichtsteilen pro Million Teile
Nährlösung zugesetzt. Jeweils 10 ml Nährlösungswirkstoff-
gemisch werden in sterile Reagenzgläser gegeben und mit
30 einem Tropfen einer Sporensuspension beimpft, die 10⁶ Konidien
bzw. Zellen enthält. Nach 120-stündiger Bebrütung werden aus
denjenigen Röhrchen, die kein sichtbares Pilzwachstum zeigen,
Proben entnommen und auf Pilznährböden übertragen.

35

"In diesem Test zeigen die Wirkstoffe Nr. 54, 55, 58 und
60 eine gute Wirkung."

5

10

15

20

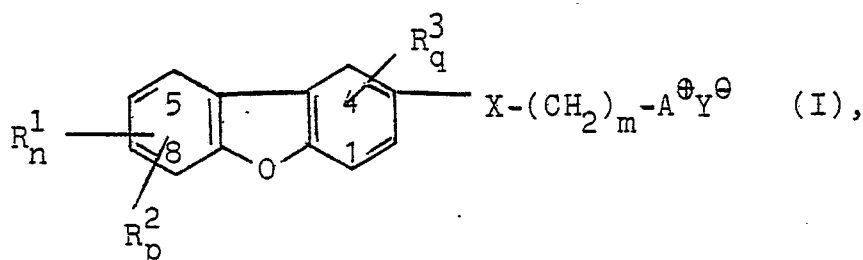
25

30

35

Patentansprüche

1. Dibenzofuranderivate der Formel



10 in der

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Halogen, eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyan oder Nitro,

15 n, p und q die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,

X Sauerstoff oder Schwefel,

m die Zahlen 2, 3 oder 4,

A einen Chinuclidin- oder Pyrrolizidinbicyclus oder die Gruppe $-N^+R^4R^5R^6$,

20 in der R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylreste mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkenylreste mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, wobei
25 diese acyclischen und cyclischen Reste durch Halogen, Cyan, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in einer Alkylgruppe substituiert sein können, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl-, Alkenyl-
30 oder Alkoxyreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl, Nitro, Cyan oder Alkoxycarbonyl mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen substituierte Aralkylreste stehen oder R^5 mit R^6 Teil eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten 5-, 6- oder 7-gliedri-

gen heterocyclischen Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen ist, und
Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten.

5

2. Dibenzofuranderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder Nitro,
n die Zahlen 1, 2 oder 3,
p und q 0,
X Sauerstoff,
m die Zahlen 2, 3 oder 4,
A die Gruppe $-N^{\oplus}R^4R^5R^6$,
in der R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituierte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, und
Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten.

10

15

20

25

30

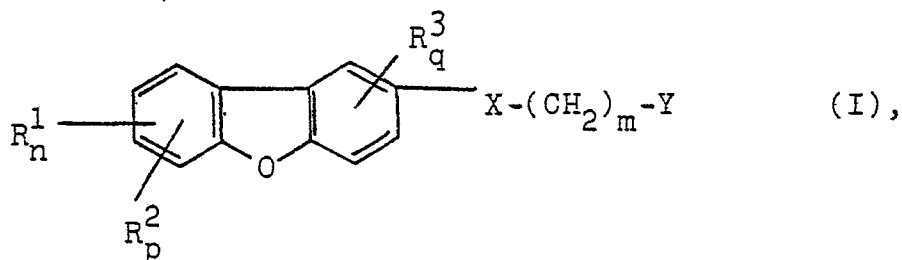
35

3. Dibenzofuranderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder Nitro,
n die Zahl 1,
p und q 0,
X Sauerstoff,
m die Zahlen 2, 3 oder 4,
A die Gruppe $-N^{\oplus}R^4R^5R^6$,
in der R^4 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Benzyl und R^5 mit R^6 Teil eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substi-

tuieren 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen ist, und Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten.

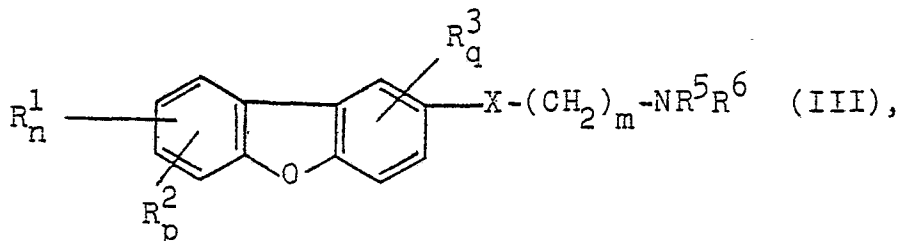
4. Verfahren zur Herstellung von Dibenzofuranderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Verbindungen der Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , X, Y, m, n, p und q die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einem tertiären Amin der Formel A entsprechend den im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen oder

b) Verbindungen der Formel



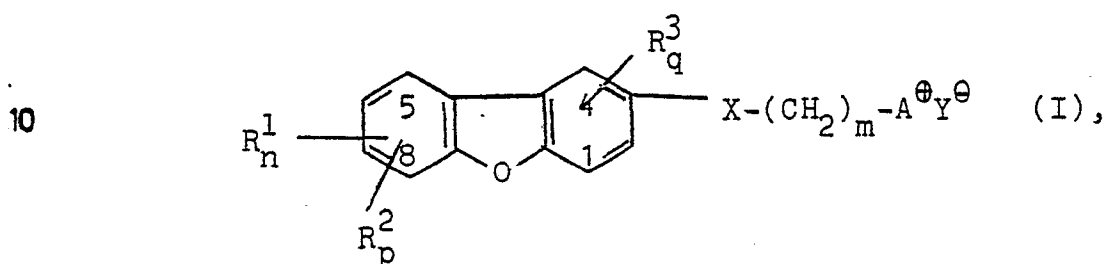
in der R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , X, m, n, p und q die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



in der R^4 und Y die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

5

5. Fungizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Dibenzofuranderivat der Formel



in der

15

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Halogen, eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyan oder Nitro,

n, p und q die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,

20

X Sauerstoff oder Schwefel,

m die Zahlen 2, 3 oder 4,

A einen Chinuclidin- oder Pyrrolizidinbicyclus oder die Gruppe $-N^+R^4R^5R^6$,

25

in der R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyllreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylreste mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkenylreste mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, wobei diese acyclischen und cyclischen Reste durch Halogen,

30

Cyan, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in einer Alkylgruppe substituiert sein können, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,

35

Trifluormethyl, Nitro, Cyan oder Alkoxycarbonyl mit

- bis zu 5 Kohlenstoffatomen substituierte Aralkylreste stehen oder R^5 mit R^6 Teil eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen ist, und
- 5 Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten, als Wirkstoff.
- 10 6. Fungizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Dibenzofuranderivat der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R^1 Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder Nitro,
- 15 n die Zahlen 1, 2 oder 3, p und q 0, X Sauerstoff, m die Zahlen 2, 3 oder 4, A die Gruppe $-N^{\oplus}R^4R^5R^6$, in der R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und
- 20 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituierte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, und
- 25 Y das Anion einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY bedeuten, als Wirkstoff.
- 30 7. Fungizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Dibenzofuranderivat der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R^1 Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder Nitro,
- 35 n die Zahl 1, p und q 0,

- X Sauerstoff,
m die Zahlen 2, 3 oder 4,
A die Gruppe $-N^{\oplus}R^4R^5R^6$,
in der R^4 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
5 Trifluormethyl, Nitro oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen substituiertes Benzyl und R^5 mit R^6 Teil
eines gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substi-
tuieren 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen
Ringes mit 1 bis 3 Heteroatomen ist, und Y das Anion
10 einer beliebigen, nicht phytotoxischen Säure HY
bedeuten,
als Wirkstoff.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch ge-
15 kennzeichnet, daß man ein Dibenzofuranderivat der
Formel I gemäß Anspruch 1 auf diese bzw. auf durch
Pilzbefall bedrohte Flächen, Pflanzen oder Saat-
güter einwirken läßt.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung eines fungiziden Mittels,
gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein
Dibenzofuranderivat der Formel I, gemäß An-
spruch 1 mit festen oder flüssigen Trägerstoffen
sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren ober-
25 flächenaktiven Mitteln mischt.

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0057362

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 0301

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>CH - A - 606 291 (SANDOZ AG)</u> * Spalten 23,24; Formel 2 * --	1	C 07 D 307/91 C 07 D 453/02 C 07 D 487/04 A 01 N 43/00
A	<u>EP - A - 0 017 209 (BASF)</u> * Seiten 58-60; Ansprüche * --	1	
A	<u>US - A - 3 929 802 (W.L.ALBRECHT)</u> * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 07 D 307/00 453/00 487/00 A 01 N 43/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-04-1982	Prüfer ALLARD